

Моделируемые нестационарные ИК спектры поглощения DAD определяются параметрами, характеризующие, как саму молекулу, так и растворитель [2]. Восстанавливаемыми параметрами молекулы являются частоты симметричной и антисимметричной нормальных мод характеристических колебаний $\text{—C}\equiv\text{C—}$ групп, колебательное взаимодействие между ними и коэффициенты частотных сдвигов этих мод при нарушении симметрии. Мерой нарушения симметрии является параметр асимметрии, равный разности зарядов на «левом» и «правом» донорах, эволюция которого коррелирует с релаксацией растворителя. Параметр асимметрии также включен в оптимизационную задачу.

В состоянии без нарушенной симметрии симметричная ИК мода не дает вклад в общий сигнал и прямо измерить ее частоту нельзя, но разработанный подход позволяет это выполнить. Было установлено, что исследуемая DAD имеет следующие значения частот симметричного и антисимметричного колебаний 2147.2 и 2073.6 см^{-1} , соответственно. Эти значения получены для молекулы, находящейся в возбужденном антисимметричном состоянии. С ростом параметра асимметрии растет взаимодействие симметричного и антисимметричного колебаний, колебания перестают быть нормальными, что приводит к появлению второй полосы в ИК спектре и росту ее интенсивности. Также установлено, что для данной молекулы рост нарушения симметрии уменьшает расщепление собственных частот симметричного и антисимметричного колебаний. Эта зависимость обусловлена разными знаками коэффициентов частотных сдвигов симметричного и антисимметричного колебаний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90029.

Список публикаций:

- [1] Söderberg M., Dereka B., Marrocchi A., Carlotti B., Vauthey E. // *Ground-state Structural Disorder and Excited-state Symmetry Breaking in a Quadrupolar Molecule*. J. Phys. Chem. Lett. 2019, V. 10, P. 2944-2948, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01024>
- [2] Nazarov A. E., Ivanov A. I., Vauthey E. // *Modeling Infrared Spectral Dynamics upon Symmetry Breaking of a Photo-Excited Quadrupolar Dye*. J. Phys. Chem. C 2020, V. 124, P. 2357-2369, DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10565>

Диссоциативный захват электронов молекулами 4,7-и 6,7-дигидроксикумарина

Таюпов Мансаф Масхутович

Рахмеев Рустам Габдуллагитович

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН

Пшеничнюк Станислав Анатольевич, д.ф.-м.н.

tayupovmansaf@yandex.ru

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (ОИ) исследованы молекулы 4,7 и 6,7-дигидроксикумарина. Из данных о временах жизни молекулярных ОИ 4,7-дигидроксикумарина оценена величина его адиабатического сродства к электрону. Анализ каналов распада молекулярных ОИ на стабильные фрагменты, с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов. Резонансный захват электронов молекулами, приводящий к образованию отрицательных молекулярных ионов и их последующему распаду с образованием ряда заряженных и нейтральных фрагментов, исследовался методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов [1]. Исследованные образцы были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукты 740136 и 246573, соответственно. Вещества испарялись в ячейку столкновений при температуре 160-190°C. Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью расчетов методом теории функционала плотности с помощью пакета Gaussian 09 [2]. Энергии вакантных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы определялись методом B3LYP/6-31G(d) и линейно масштабировались [3], для определения энергий вертикального захвата электрона [4]. Такой метод позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [1, 4] в газовой фазе, а также максимумы плотности незаполненных электронных состояний при адсорбции на поверхностях [5-7]. Для оценок сродства молекул к электрону по разности полных энергий молекулы и аниона, а также оценки термодинамических порогов образования фрагментов при диссоциативном захвате электрона, использовался базисный набор 6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций.

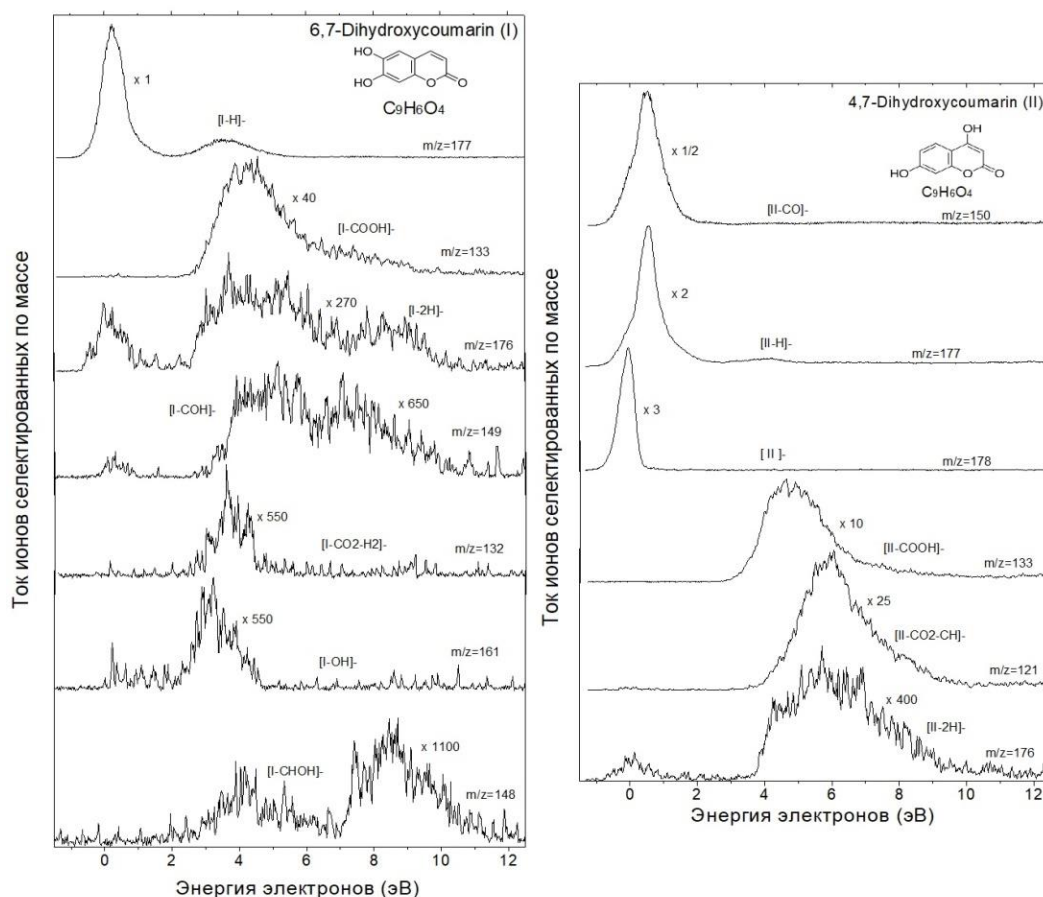


рис.1. Зависимость токов молекулярного аниона и его фрагментов от энергии электронов

Как показал эксперимент, несмотря сходное строение обеих молекул, практически равное сродство к электрону и аналогичные пути распада на фрагменты, только в случае 4,7-дигидроксикумарина наблюдалось образование молекулярных ОИ. Предположено, что это связано с миграцией атомов водорода с последующим разрывом цикла и образованием стабильной структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

Список публикаций:

- [1] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag, New York, (1992).
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [3] A.M. Scheer, P.D. Burrow, π^* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations, *J. Phys. Chem. B.*, №.110, P.17751-17756 (2006).
- [4] В.И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, Москва, Наука, (1981).
- [5] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov, Relation between electron scattering resonances of isolated NTCDA molecules and maxima in the density of unoccupied states of condensed NTCDA layers. *J. Phys. Chem. A.*, №.116, P.761-766 (2011).
- [6] S.A. Pshenichnyuk, A.V. Kukhto, I.N. Kukhto, A.S. Komolov, Spectroscopic states of PTCDA negative ions and their relation to the maxima of unoccupied state density in the conduction band. *Tech. Phys.*, №.56, P.754-759 (2011).
- [7] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Pshenichnyuk, N.S. Chepilko, A.A. Tomilov, N.B. Gerasimova, A.A. Lezov, P.S. Repin, Electronic properties of the interface between hexadecafluoro copper phthalocyanine and unsubstituted copper phthalocyanine films, *Semiconductors*, №.47 (7), P.956-961 (2013).